

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2003/062138 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C01B 37/00, 37/02, 33/38

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/000167

(22) Date de dépôt international :  
20 janvier 2003 (20.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/00714 21 janvier 2002 (21.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I.  
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AIRIAU,  
Marc [FR/FR]; 13, allée de Bourrienne, F-92500 Rueil-  
Malmaison (FR). CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR];  
15, rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la  
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 11 mars 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: MESOSTRUCTURAL MATERIALS INCLUDING NANO-SCALE CRYSTALLINE PARTICLES COMPRISING A  
METAL IN SOLID SOLUTION WITHIN THE CRYSTALLINE STRUCTURE THEREOF

(54) Titre : MATERIAUX MESOSTRUCTURES INTEGRANT DES PARTICULES CRISTALLINES NANOMETRIQUES  
COMPRENANT UN METAL EN SOLUTION SOLIDE AU SEIN DE LEUR RESEAU CRISTALLIN

(57) Abstract: The invention relates to a mesostructural material, preferably thermally stable, comprising a mineral phase within  
which nano-scale particles of a metallic oxide are dispersed, selected from a cerium, zirconium, titanium or rare earth metal oxide  
other than that of cerium. Said oxide comprises at least one metallic element M in a cationic form in a solid solution within the  
crystalline structure of said oxide. The invention further relates to a method for production of such a material, particularly in the  
form of heterogeneous catalysts or as a support for catalytic species.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau mésostructuré, de préférence thermiquement stable, comprenant une  
phase minérale, au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimensions nanométriques comprenant un oxyde métallique à  
l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que  
le cérium, ledit oxyde comprenant au moins un élément métallique M sous forme cationique, en solution solide au sein du réseau  
cristallin dudit oxyde. L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un tel matériau, ainsi que les utilisations de ce type  
de matériau, notamment à titre de catalyseurs hétérogènes, ou à titre de support pour des espèces catalytiques.

WO 2003/062138 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00167

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) 10 May 2001 (2001-05-10) cited in the application the whole document ---	1,11, 13-18, 22,24,25
A	MULUKUTLA R S ET AL: "Nanoparticles of RhOx in the MCM-41: a novel catalyst for NO-CO reaction in excess O2" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 44, no. 8-9, 18 May 2001 (2001-05-18), pages 1695-1698, XP004327634 ISSN: 1359-6462 the whole document --- -/-	1,22,24, 25



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00167

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MOLLER K ET AL: "INCLUSION CHEMISTRY IN PERIODIC MESOPOROUS HOSTS"            CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US,            vol. 10, no. 10,            1 October 1998 (1998-10-01), pages            2950-2963, XP000782396            ISSN: 0897-4756            * pages 2952,2953 "2.4 Oxide and sulfide clusters" *</p>	1,22-25
A	<p>ARONSON B J ET AL: "SOLUTION-PHASE GRAFTING OF TITANIUM DIOXIDE ONTO THE PORE SURFACE OF MESOPOROUS SILICATES: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION"            CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US,            vol. 9, no. 12,            1 December 1997 (1997-12-01), pages            2842-2851, XP000729213            ISSN: 0897-4756            page 2842 -page 2843</p>	1,22,25
A	<p>DAPURKAR S E ET AL: "Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates"            CATAL TODAY;CATALYSIS TODAY JUL 1 2001,            vol. 68, no. 1-3,            1 July 2001 (2001-07-01), pages 63-68,            XP002217205            the whole document</p>	1,17
A	<p>KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION"            MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US,            vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383            ISSN: 0272-9172</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0132558	A	10-05-2001	
		FR 2800300 A1	04-05-2001
		AU 1286601 A	14-05-2001
		CA 2389370 A1	10-05-2001
		CN 1391531 T	15-01-2003
		EP 1228001 A1	07-08-2002
		WO 0132558 A1	10-05-2001
		JP 2003512992 T	08-04-2003
		NO 20022068 A	02-07-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/00167

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) 10 mai 2001 (2001-05-10) cité dans la demande le document en entier ----	1, 11, 13-18, 22, 24, 25
A	MULUKUTLA R S ET AL: "Nanoparticles of RhOx in the MCM-41: a novel catalyst for NO-CO reaction in excess O2" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 44, no. 8-9, 18 mai 2001 (2001-05-18), pages 1695-1698, XP004327634 ISSN: 1359-6462 le document en entier ----- -/-	1, 22, 24, 25

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MOLLER K ET AL: "INCLUSION CHEMISTRY IN PERIODIC MESOPOROUS HOSTS"            CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US,            vol. 10, no. 10,            1 octobre 1998 (1998-10-01), pages            2950-2963, XP000782396            ISSN: 0897-4756            * pages 2952, 2953 "2.4 Oxide and sulfide clusters" *</p> <p>----</p>	1, 22-25
A	<p>ARONSON B J ET AL: "SOLUTION-PHASE GRAFTING OF TITANIUM DIOXIDE ONTO THE PORE SURFACE OF MESOPOROUS SILICATES: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION"            CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US,            vol. 9, no. 12,            1 décembre 1997 (1997-12-01), pages            2842-2851, XP000729213            ISSN: 0897-4756            page 2842 -page 2843</p> <p>----</p>	1, 22, 25
A	<p>DAPURKAR S E ET AL: "Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates"            CATAL TODAY; CATALYSIS TODAY JUL 1 2001,            vol. 68, no. 1-3,            1 juillet 2001 (2001-07-01), pages 63-68,            XP002217205            le document en entier</p> <p>----</p>	1, 17
A	<p>KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION"            MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US,            vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383            ISSN: 0272-9172</p> <p>-----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00167

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0132558 A	10-05-2001	FR 2800300 A1	04-05-2001
		AU 1286601 A	14-05-2001
		CA 2389370 A1	10-05-2001
		CN 1391531 T	15-01-2003
		EP 1228001 A1	07-08-2002
		WO 0132558 A1	10-05-2001
		JP 2003512992 T	08-04-2003
		NO 20022068 A	02-07-2002
<hr/>			